

## SELF-DEPOSITION TYPE EPOXY RESIN COATING COMPOSITION AND METHOD FOR COATING

**Publication number:** JP3188176

**Also published as:**

**Publication date:** 1991-08-16

 WO9105023 (A)

**Inventor:** BASHIIAA EMU AAMETSUDO; ROHISA EMU JIYAYASURIYA; TOOMASU AARU HOPUKINZU

**Applicant:** NIHON PARKERIZING

**Classification:**

**- international:** B32B15/092; C08G18/58; C08G18/79; C08L63/00; C09D5/08; C09D163/00; C09D163/02; C09D175/00; C09D175/04; B32B15/08; C08G18/00; C08L63/00; C09D5/08; C09D163/00; C09D163/02; C09D175/00; C09D175/04; (IPC1-7): B32B15/08; C08G18/58; C08L63/00; C09D163/02; C09D175/04

**- European:** C08G18/58; C08G18/79K; C09D5/08D; C09D163/02

**Application number:** JP19900263703 19901001

**Priority number(s):** US19890416167 19891002

[Report a data error](#) [help](#)

### Abstract of JP3188176

**PURPOSE:** To obtain the title compsn. with which an active metal surface can be coated with a tightly adhered polymer film by incorporating a specified epoxy resin ingredient, an emulsifier ingredient, a crosslinking agent ingredient and an accelerator ingredient, and furthermore a coloring agent, a minute solid material and water, as arbitrary ingredients. **CONSTITUTION:** A compsn. suitable for depositing a film on the surface of an active metal is obtd. by incorporating 1-20wt.% epoxy resin ingredient (A) consisting of a molecule of formula I (wherein A is a group of formula II; n is 0-20), an emulsifier ingredient (B) in a sufficient amt. for emulsifying the ingredient A, 0.1-20wt.% crosslinking agent ingredient (C) consisting of a molecule (a) contg. 2 or more functional groups which can mix with the ingredient A and enter a chem. addition reaction with epoxy groups by heating at 100 deg.C and an ingredient (b) contg. 2 or more blocked NCO groups, an accelerator ingredient (D) which can dissolve out an active metal of a solid object having a surface comprising the active metal and is contained in a sufficient amt. for the dissolution speed to reach at least 0.02g equivalent of metal ions per dm<sup>2</sup> of a naked metal surface in the bath at 20 deg.C per hr, and furthermore a coloring agent (E), a minute solid material suitable for a filler (F) and water (G) constituting the rest of the compsn as arbitrary ingredients.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

【物件名】

刊行物 6

【添付書類】

刊行物 6

② 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A) 平3-188176

③ Int. Cl. \*

C 09 D 163/02  
B 32 B 15/08  
C 08 L 63/00

識別記号

PJP  
S府内整理番号  
8416-4J  
7148-4F  
8416-4J\*

③ 公開 平成3年(1991)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

④ 発明の名称 エポキシ樹脂系自己折出型被覆組成物及び被覆方法

⑤ 特願 平2-263703

⑥ 出願 平2(1990)10月1日

優先権主張 ② 1989年10月2日 ② 米国(US)② 416167

⑦ 発明者 パシイアーエム.アーメット パシイアーエム.アーメット アメリカ合衆国ペンシルバニア州アムブラー, ペンニアム

ロヒサ エム.ジャヤ スリヤ ロヒサ エム.ジャヤ アメリカ合衆国ペンシルバニア州クエイカータウン, デューズベリイ レーン 56

トーマス アール.ホブキンズ トーマス アール.ホブキンズ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ワイコウム, ビー.オ

日本バーカライジング 株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号

代理人 弁理士 浅村 経 外3名  
最終頁に続く

## 明細書

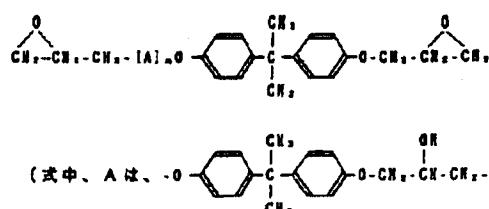
## 1. 発明の名称

エポキシ樹脂系自己折出型被覆組成物及び被覆方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 活性金属表面に被膜を折出させるに好適な組成物において、該組成物が、本質的に、

(A) 以下の式 I :



であり、

nは、0～20の整数である)を有する分子から成るエポキシ樹脂成分1～20重量%。

(B) 成分(A)を安定に乳化するに十分な量の

## 乳化剤成分、

(C) 以下の分子の種類:

(1) 式Iの分子と混合し、少なくとも100℃の温度に加熱すると、エポキシ基と化学附加反応を起こすことが可能な少なくとも二つの官能基を有する分子、及び

(2) 少なくとも二つのプロックされたイソシアネート基を有する分子、

のうちの一種、又は二種から選択される架橋剤成分0.1～20重量%。

(D) 大部分が活性金属から成る表面を有する固体対象物から活性金属を溶解させる促進剤成分であって、活性金属の溶解速度が少なくとも20℃の温度にて、溶入された量の金属表面1平方デシメートル当たり一時間当たり金属イオン少なくとも0.02グラム当量となるに十分な量の促進剤成分を有し、更に任意成分として、

(E) 領料、漿料、又は他の化学的に安定な着色剤、

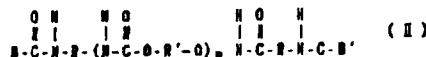
(F) 組成物から生成される被膜に加えられる充

特開平3-188176 (2)

媒剤として好適な微細图形分、及び、  
(G) 鹿成物の強りを構成する水、  
から成ることを特徴とする、活性金属表面に被膜  
を析出させるに好適な組成物。

2. 塗装剤成分 (C) が、少なくとも二つのプロックされたイソシアネート基を含有する分子から主として成り、

一般式 I :



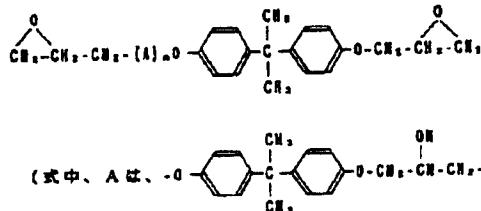
(式中、B、B' はそれぞれ独立的に、アミン、アルコール、アミド、又はオキシム分子から最も活性な水素原子を離脱して得られる一価の基 (society) であり、R、R' はそれぞれ独立的に、炭素原子 2 ~ 20 個を有し、芳香族系及びカルボニル系の不飽和結合以外の不飽和結合を有しない炭化水素又は炭素原子が全てカルボニル基に存在するカルボニル炭化水素から、同じ炭素原子と

結合していない二個の水素原子を離脱させて得られる二価の炭化水素基又はカルボニル炭化水素基であって、そして m は、0 ~ 20 の範囲の整数である) の分子から選択されることを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

3. 塗装剤成分 (B) として沸化脂肪族系ポリマーエステルを 0.1 ~ 1.0 g/z を包含することを特徴とする請求項 1 記載の組成物。

4. 活性金属表面に保護被膜を被覆する方法において、媒被覆組成が

(A) 以下の式 I :



であり、

(E) 錫料、染料、又は他の化学的に安定な着色剤、

(F) 鹿成物から生成される被膜に加えられる充填剤として好適な細かく碎いた图形分、及び、

(G) 鹿成物の強りを構成する水、

から本質的に成るものでありかつ該方法は、以下の工程：

(I) 非活性金属表面と自己析出組成物とを、十分な時間接触させ、金属の表面に密着性のあるウェット被膜を形成させる工程、

(II) 自己析出組成物と接触後被覆された金属表面を自己析出組成物から取り出す工程、

(III) 漬潤状態の被覆された活性金属表面を水洗し、余剰の自己析出組成物を取り除く工程、及び

(IV) この水洗した潤滑状態の活性金属表面を加熱して、金属表面に乾燥した被膜を形成させる工程、

を包含することを特徴とするエポキシ樹脂系自己析出型被覆組成物の被覆方法、

5. 自己析出組成物が、沸化脂肪族系ポリマー

n は、0 ~ 20 の整数である) を有する分子から成るエポキシ樹脂成分 1 ~ 20 重量%、

(B) 成分 (A) を安定に乳化するに十分な量の乳化剤成分、

(C) 以下の分子の種類：

(I) 式 I の分子と混合し、少なくとも 100 °C の温度に加熱すると、エポキシ基と化学附加反応を起こすことが可能な少なくとも二つの官能基を有する分子、及び

(II) 少なくとも二つのプロックされたイソシアネート基を有する分子、のうちの一種、又は二種から選択される塗装剤成分 0.1 ~ 20 重量%、

(D) 大部分が活性金属からなる表面を有する固体対象物から活性金属を溶解させうる促進剤成分であって、活性金属の溶解速度が少なくとも 20 °C の温度にて、溶入された際の金属表面一平方デシメートル当たり一時間当たり金属イオン少なくとも 0.02 グラム当重量となるに十分な量の促進剤成分を有し、更に任意成分として、

特開平3-188176 (3)

テル乳化剤成分を包含することを特徴とする請求項4記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、活性金属表面に密着性のよいポリマー被膜を被覆することができる水溶液組成物（溶液又は分散体）の使用に関するが、この被膜は、単にこの液状組成物と接触させるだけで可能で、被膜の厚さは接触時間が長ければ長いほど厚くなり、この液状組成物は、活性金属との接触がなければ、固体ポリマーが自然に沈降、凝固することがない安定なものである。（この用途のためには、「活性金属」なる術語は、鉄及び起電位において鉄より活性な全ての金属及び合金を含むものと理解するものとする。）このような液状組成物は、本明細書及び技術一般においては、「自己折出」又は「自己折出性」組成物、分散体、乳液体、懸濁体、溶、溶液などの術語で呼ばれている。自己折出（化学的折出）は、電気折出（電気メッキ）と対照されることが多いが、電気メッキは、極め

て類似の被膜を形成することができるが、被覆されるべき表面を直流電源と接続することによって始めて被覆が行われるという違いがある。

特に、本発明は、エポキシ樹脂を基材とする高品質の被膜を形成する自己折出に関するものである。

#### [従来の技術及び課題]

シュタインブレッチャ（Steinbrecher）らの1971年7月13日付け米国特許第4,592,699号は、自己折出に関する初期の基本特許の一つである。この特許の教示するところによれば、自己折出浴は、一層に適当なポリマーラテックス、適量の可溶性促進剤又は酸化剤、例えば過酸化水素又は重クロム酸イオン、堿化物イオン、及びpHを約2.5～3.5の範囲に維持するための十分なる酸を含有する。

好適なポリマー分散体、顔料、及び自己折出される被膜の大部分を構成することができる他の成分の例は、米国特許第4,411,937号明細書、特に第3欄の第24～50行及び第7欄の第23～

63行に教示されている。他の実施例は、米国特許第4,186,219号明細書、特に第3欄の第53行から第4欄の第48行までに更に教示されている。

自己折出組成物に使用が好適なエポキシ樹脂及びこの樹脂に対する橋かけ結合剤の例は、全てハーエル、ジュニア（Howell, Jr.）の特許である1979年12月25日付け米国特許第4,180,603号及び1980年1月11日付け米国特許第4,233,197号の明細書に記載されている。しかし、橋かけ結合剤としてイソシアネートを使用することは、これらの特許明細書には教示されていないし、本発明の出願人らが一般に見出したところによると、これらの特許の教示する方法に従って行う操作では、20～25℃にて自己折出組成物との単位接触時間1分間当たり1.7ミクロン（μm/min）以下の厚さの自己折出被膜しか形成されない。

合成ポリマー乳液体を調製するに当たって、「均質化」を行うこと、つまり、比較的大きな分散粒子を含む始めの乳液体に界面活性剤の存在下に機械的分散力を付与し、より小さな分散粒子を

含む、より安定な乳液体を生成することは、バンデルホフ（Vanderhoff）らの1979年12月4日付けの米国特許4,177,177号明細書に教示されている。

1986年6月にミネソタ州、セントポールの3M社が発行した「フルオーラF（Fiserad）」「被膜添加剤」なる題名の製品情報冊子には、FC-430添加剤を使う場合に溶液に起こりやすいクリープやクレターなどの被膜欠陥が記載されている。

本発明の目的は、従来の技術で達成されるものより一層保護性が優れた、厚くかつ連續的なエポキシ基材表面被膜を比較的急速に自己折出するに好適な組成物及びその方法を提供することである。

#### [課題を解決するための手段]

以下、本発明を説明する。実施例に記載の場合を除いて、又は特記なき限り、本明細書において物質の量又は反応条件を示す数字は、すべて「約」なる語で修飾されていると理解するものとする。

さて、本発明者が見出したことは、第一被膜形

## 特開平3-188176 (4)

成成分として、(i) ビスフェノールAのジグリシジルエーテルから誘導されたエポキシ樹脂及び(ii) このようなエポキシ樹脂の結合促進硬化剤を含有する自己折出浴は、以下の二つのやり方で、改良することができるということである。場合によってはこれら二つのやり方を組み合わせても有利である。これら二つのやり方とは、一つは、(i) 十分に多量の乳化剤を用いると、乾燥や硬化工程において被膜にクラック発生したりグレーーター状の穴が開くというような表面欠陥の発生を防ぐことができるということであり、二つには、凹面環境下に安定であるので自己折出浴に好ましい完全にブロックしたジイソシアネートを、実際的に有用な速度で被膜形成を容易に行わせるために、これを唯一成分又は主成分とする架橋硬化剤として使用することができるということである。

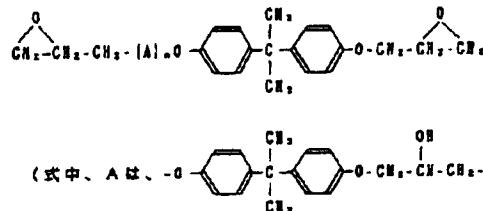
本発明の方法によって達成される重要な利点の一つは、被膜形成速度の大きいことである。室温にて5mm/minを超える速度が容易に達成される。

ボキシル、及びカルボン酸無水物のような官能基、を含有する分子であって、式1の分子と混合し、少なくとも100℃の温度に加熱するとエポキシ基と化学附加反応を起こすことが可能なもの、及び

(2) 少なくとも二つのイソシアネート基を含有する分子であって、各イソシアネート基は、従来的ブロック剤でブロックされたものであるか、あるいはウレチドン (uretidone) 構造を形成することによって内鎖的にブロックされたもので、このブロックされたイソシアネート基は室温ではヒドロキシル基と認められる程度の速度では反応しないが、少なくとも160℃の温度に加熱するとブロックが解けてこのヒドロキシル基と急速に反応するもの。

のうちの一種、又は二種から選択される架橋剤成分0.1～20重量%、好ましくは0.2～10重量%。

(D) 促進剤成分、例えば、酸、酸化剤、及び/又は錯合化剤であって、少なくとも20℃の温度



$\alpha$ は、0～50、好ましくは0～20、より好ましくは、0～6の整数である)を有する分子から成るエポキシ樹脂成分1～20重量%、好ましくは2～10重量%。

(B) 成分(A)を安定に乳化するに十分な量の乳化成分、

(C) 以下の分子の種類：

(i) 少なくとも二つの官能基、例えば、アミンアミド、イミン、チオール、ヒドロキシル、カル

にて組成物と接触する活性金属表面から、接触金属表面一平方デシメートル当たり一時間当たり金属イオン少なくとも0.02グラム当量量の速度で活性金属を溶解させるに十分な濃度の促進剤成分、及び、任意成分として、

(E) 順料、糊料、又は他の化学的に安定な着色剤、

(F) 組成物から生成される被膜に加えられる充電剤として好適な細かく碎いた固形分、例えば、

**ケイ酸塩**、ホウ酸塩、雲母、タルク、及び粘土など、及び、

(G) 組成物の強りを構成する水。

ちなみに、この組成物は、活性金属との接触がない状態で室温にて30日間の貯蔵期間においても安定に乳化されている。

成分(A)は、好ましくは500～10,000の範囲、より好ましくは800～7,000の範囲の平均分子量を有する。成分(A)の分子当たりのエポキシ基の平均個数は、好ましくは、1.7～2.5の範囲、より好ましくは1.9～2.1の範囲である。

特開平3-188176 (5)

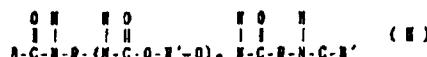
組成物 (B) は、技術に既知のどんな好適な物質でもよい。しかしながら、組成物 (B) は従来的技術にては達成されていない別の性質を有するように選択することが極めて好ましい。この別の性質とは、自己折出によって形成される被膜によって付与される下地の金属の耐食性を許容し得ない程度に減少させることのなく組成物から形成する被膜における穴 (Open Spot) 生成というような被膜性欠陥の生成を防止する能力である。

本出願人らは、特定の理論に拘束されるのは好まないが、従来の技術においてエポキシ樹脂系の自己折出組成物を用いて被膜する際に発生する被膜欠陥は、架橋反応の進行の間に起こる相分離に関連して起こるものと信じている。この相分離は、架橋反応の開始の不規則性及び架橋されたポリマー分子の成長性に起因して発生し、残余の未反応樹脂から離れた一又はそれ以上の相を自然発的に分離するものである。従来的界面活性剤である乳化剤を大量に用いれば、このような被膜表面欠陥を防止することが可能であることは分かってき

てはいるが、この目的に必要な量は、極めて大量であるので、被膜の保護特性という価値は犠牲されてしまう。というのは、おそらく他の他の成分との反応によって、形成ポリマー被膜の化学構造を変化させ、その保護特性という価値に有害なものをしてしまうからであろう。しかしながら、ある種のフッ素系乳化剤、特に弗化脂肪族系ポリマー性エスチルは、このような難点が存在しないということが見出された。従って、この弗化脂肪族系ポリマー性エスチルを、全組成物基礎で一リットル当たり 0.1 ~ 2.0 グラム (g/m<sup>2</sup>)、より好ましくは 0.3 ~ 1.0 g/m<sup>2</sup>、又はさらにより好ましくは 0.3 ~ 0.5 g/m<sup>2</sup> の濃度で用いることは、極めて好ましいものである。

成分種類 (C) (I) を用いる場合は、その構成要素として末端基にアミン、カルボン酸、又はアミド基を有するのが好ましい。

一般に好ましいように、成分種類 (C) (II) を用いる場合は、一般式 I：



(式中、B, B' はそれぞれ独立的に、アミン、アルコール、アミド、又はオキシム分子から最も活性な水素原子を離脱して得られる一価の基 (soiety) であり、R, R' はそれぞれ独立的に、炭素原子 2 ~ 20 個を有し芳香族系及びカルボニル系の不饱和結合以外の不饱和結合を有しない炭化水素又は炭素原子が全てカルボニル基に存在するカルボニル炭化水素から、同じ炭素原子とは結合していない二価の水素原子を離脱させて脱離される二価の炭化水素基又はカルボニル炭化水素基であって、そして m は、0 ~ 20、好ましくは 0 ~ 10 の範囲の整数である) の分子からその構成要素が選択されることが好ましい。ブロック基 B, B' は、同じものであるのが好ましいのであるが、脂肪族、脂環式化合物、芳香族、又はアルキル芳香族モノアルコール、モノアミド、モノアミン、又はモノオキシムからでも構成することができる。

ブロック基がアミドであることが最も好ましい。

成分 (D) は、炭化水素酸及びその塩、ケイ素化水素酸及びその塩、チタン炭化水素酸及びその塩、第二級イオン、硫酸、磷酸、硫酸、硝酸、過酸化水素、ペルオキシ酸、クエン酸及びその塩、並びに腐石酸及びその塩から成る群から選択するのが好ましい。この組成物の pH は、2 ~ 4 の範囲であるのが好ましい。

本発明の方法は、活性金属表面を有する対象物と本発明の自己折出組成物とを、上記のように、金属の表面に予め定められた厚さのポリマー被膜を形成させるに十分な時間接触させる工程、自己折出組成物と接触後被膜された金属表面を自己折出組成物から取り出す工程、被膜された金属表面を水洗し、密着されていない余剰の自己折出組成物を被膜のより密着性のある部分から取り除く工程、及びこの水洗した表面を加熱して、最終の被膜を形成させる工程を包含する。

選択的でよいのであるが、被膜された被膜の中でさらに好ましい反応を起こさせる剤を水洗液

特開平3-188176 (6)

に含ませておくことは差し支えない。この水洗は、ウェット被覆表面と自己折出組成物との間の接触が終わった後で行われる。また、あるいは、ウェット被覆被膜に対する別の処理組成物を、水洗後にこのウェット被膜と接触させることも差し支えないが、この時こののような処理の後には、更に水洗を行って、かかる後に処理された被膜を最終的に加熱することになる。

一般に、本発明の組成物を用いると、水道水又は脱イオン水で水洗後加熱することによって優れた品質の最終被膜が得られ、従来行われているクロム酸などによる後処理の必要性がない。これらの後処理の多くは、クロム又は他の環境的に望ましくない成分が含有されるので、本発明を用いれば、これらの望ましくない処理を行わなくて済むので好ましい。被覆されるべき表面と、本発明における組成物との接触、水洗液との接触、又は他の処理組成物との接触は、どんな従来的方法で行ってもよい。例えば、浸漬、スプレー、ロールコートなどなどであり、これらを組み合わせて行う

ことも包含して差し支えない。

本発明の方法の自己折出組成物と活性金属との接触は、0.5～10分間の時間であるのが好ましく、より好ましくは1～3分間である。接触は、最終被膜厚さ1.5～5.0mm、より好ましくは2.4～3.5mmとなるような時間行うのが好ましい。ウェット被膜を水洗してから、場合により後処理した被膜の最終加熱は、130～200℃、より好ましくは150～195℃の温度で、3～60分間、より好ましくは10～30分間行われる。

本発明の実施は、以下の実施例から更に理解されよう。

自己折出浴を調製する第一工程は、各成分の好適な分散体を調製することであり、この分散体は最終的な自己折出被膜の原料となる。

#### 実施例1及び2 (分散体)

これら実施例に用いた成分は、以下の量であった。

成 分	使用量	
	実施例1	実施例2
エボン (Epon <sup>TM</sup> ) 樹脂1001F	300	400
IPDI-IP 1540 <sup>TM</sup>	100	132
アリパル (Aripal <sup>TM</sup> ) CO-436	18	25
ヘキサデカン	25	35
トルエン	720	532
メチルイソブチルケトン (MIBK)	80	532
脱イオン水	2370	2348

エボン (Epon<sup>TM</sup>) 1001F 樹脂は、シェルケミカル社 (Shell Chemical CO.) から市販のエポキシ樹脂であり、エポキシ基単位当たりの当量約500を有し、エビクロロヒドリンとビスフェノールAとの反応によって製造される。IPDI-IP 1540<sup>TM</sup>は、市販のジオール延長イソホロン、ジイソシアネートプレポリマーであって、内部ブロックウレチド (Urethane) 構造を有し、ヒュルズ アメリカ社 (Huels America) から市販されている。アリパル (Aripal<sup>TM</sup>) CO-436 は、市販の乳化剤で

あって、分子量当たりエチレンオキサイド平均4個と結合したアルキルフェノールで、GAF社 (GAF Corporation) から市販されている。

分散体を調製するために、エボキシ樹脂、ブロックされたジイソシアネート、及びヘキサデカンを、トルエン及びMIBKの混合物中に一緒にして全て溶解した。次にこの溶液を乳化剤と混ぜて脱イオン水に溶解した。得られた混合物は、最初は不安定であったが、マントンゴーリン分散器 (Manton-Gaulin Disperser<sup>TM</sup>) を用いて均質化して、安定なエマルジョンを形成した。次にロータリーエバボレーター中にて真空下で、有機溶媒の全部と水少しを除去し、水中に樹脂とブロックしたイソシアネートとを安定に分散させたものを調製した。これらの分散体の固形分含有量は、実施例1に対しては17.9重量%で、実施例2に対しては20重量%であった。

#### 実施例3及び4 (分散体)

これらを実施例に用いた成分は、以下の量であった。

特開平3-188176 (7)

成 分	使用重量組	
	実施例3	実施例4
エボン (Epon <sup>TM</sup> ) 樹脂1001F	75	466
IPDI-BP 1540 <sup>TM</sup>	25	60
アリバル (Aripal <sup>TM</sup> ) CO-436	5	14
ヘキサデカン	7	35
トルエン	100	532
メチルイソブチルケトン (「RIBK」)	100	532
脱イオン水	619	2348

これらの実施例の分散体は、実施例1及び2と同じやり方で調製した。ただし、実施例3に対しては、マントンゴーリン分散機でなく、超音波式ネモジナイザーを使用した。最終の面形分含有量は、実施例3に対しては15.9重量%で、実施例4に対しては31.0重量%であった。

次に上に記載のように調製した分散体を用いて自己析出浴を調製し、これを以下に記載のように実際の被覆に使用した。

の混合物である。ダウファックス (Dowfax<sup>TM</sup>) 2A1は、ダウケミカル社 (Dow Chemical Co.) から市販の界面活性剤である。

寸法約8.8×10.1mmの冷間圧延鋼の薄い長方形パネルを、市販のアルカリ性浸漬タイプのクリーナーに浸漬して洗浄し、次に水道水で更に脱イオン水で水洗した。このように調製したパネル試料を、上記の組成を有する酸性自己析出浴に浸漬した。浸漬時間は各々第1表に記載の通りである。次に、これらの試料を被覆浴から取り出し、液を切り、60秒間自然乾燥し、水道水で60秒間水洗し、再び水を切り、60秒間自然乾燥し、そして最後に脱イオン水又は水道水で被覆浴から付いてきた余剤の液を完全に除去するに十分な時間水洗した。かくして被覆した板を次に180~190℃に維持したオーブンで20分間乾燥し、固体被膜を得た。形成した被膜の厚さも第1表に示す。

第1表：実施例5に対する被膜時間及び厚さ

接触時間、分：	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
形成した被膜の厚さ、13 ミクロン	18	23	26	32	

## 実施例5

本実施例においては、次の初期組成を有する自己析出浴を使用した。

成 分	使用重量組
実施例1からの分散体	280
脱イオン水	663
オートホレティック (Autophoretic <sup>TM</sup> ) スターター-219	53
AB-255 <sup>TM</sup> カーボンブラック顔料	4
フルオーラド(Fluorad <sup>TM</sup> ) FC-430	0.4
ダウファックス (Dowfax <sup>TM</sup> ) 2A1	0.04
オートホレティック (Autophoretic <sup>TM</sup> ) スターター-219は、ヘンケル社 (Henkel Corporation) のバーカームケム事業部 (Parker-Anchor Division) から市販の酸性の堿化第二鉄溶液である。	
AB-255 <sup>TM</sup> カーボンブラック顔料は、ボーデンケミカル社 (Borden Chemical Co.) から市販されている。フルオーラド(Fluorad <sup>TM</sup> ) FC-430は、3M社からの製品で、その製造者の記載によれば、実質的に純粋な堿化脂肪族系ポリマー-エステル類	

このようにして調製した被膜試料は、外観から明らかに認められるようなクラック、クレーター、スポット又は他の被膜均一性に係る欠陥は存在せず、望ましい高度の艶があり、従来的な墨水噴霧試験法で測定すると、良好な耐熱性があり、また耐湿性も良好であった。

## 実施例6

これは、実施例5と同じやり方で行った。ただし、使用自己析出浴は以下の組成を有する。

成 分	使用重量組
実施例2からの分散体	250
脱イオン水	689
オートホレティック (Autophoretic <sup>TM</sup> ) スターター-219	53
AB-255 <sup>TM</sup> カーボンブラック顔料	4
フルオーラド(Fluorad <sup>TM</sup> ) FC-430	1.0
アリバル (Aripal <sup>TM</sup> ) EP110	2.3
アリバル (Aripal <sup>TM</sup> ) EP110は、GAF社から市販の堿化剤で、その納入業者の記載によれば、アルキルフェノール/エチレンオキサイド縮合体の	

特開平3-188176 (8)

アンモニウム塩である。

この組成物で被覆された試料は、実施例5から  
の同様な厚さを有する被膜を有する試料と概略同  
等の耐食性、電、耐湿性があった。

#### 実施例7

これは、実施例5と同じやり方で行った。ただ  
し、最終水洗は、水酸化アンモニウムでpH8に調  
整した水（脱イオン水）で行った。実施例5に比  
して、楚は同程度に良好であり、耐食性はこれよ  
り少し良好であった。

#### 〔発明の効果〕

本発明の組成物を活性金属表面に保護被膜する  
ことによって、従来の技術より比較的急速に自己  
析出する、保護性能が優れ、厚くかつ連続的なエ  
ポキシ基材表面被膜が得られる。

#### 第1頁の続き

④Int.Cl. <sup>1</sup>	種別記号	序内整理番号
C 09 D 163/02 175/04	P J Q P H P	8416-4 J 7602-4 J
// C 08 G 16/58	NEK	7602-4 J